

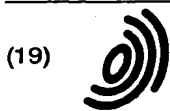
Processes for the preparation of silica

Patent Number: EP0790213
Publication date: 1997-08-20
Inventor(s): MUEHLHOFER ERNST DR (DE); KALCHGRUBER GERHARD (DE); EHRKE CARL-HEINZ (DE); DRUSE BOTHO (DE)
Applicant(s): WACKER CHEMIE GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ EP0790213
Application Number: EP19970102293 19970213
Priority Number(s): DE19961005672 19960215
IPC Classification: C01B33/18
EC Classification: C01B33/18B4
Equivalents: ☐ DE19605672, JP2889202B2, ☐ JP9221315

Abstract

A method of production of highly disperse silicon dioxide (SiO₂) comprises combustion. A liquid containing hydrocarbon(s) and organochloro silicon compound(s) is fed to a burner, where it is burned in the presence of a gas containing oxygen (O₂) and without supplying water.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 790 213 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.08.1997 Patentblatt 1997/34

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 33/18**

(21) Anmeldenummer: 97102293.4

(22) Anmeldetag: 13.02.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: 15.02.1996 DE 19605672

(71) Anmelder: Wacker-Chemie GmbH
81737 München (DE)

(72) Erfinder:
• Mühlhofer, Ernst, Dr.
87477 Sulzberg im Allgäu (DE)
• Kalchgruber, Gerhard
84489 Burghausen (DE)
• Ehrke, Carl-Heinz
84577 Tüßling (DE)
• Druse, Botho
84489 Burghausen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Siliciumdioxid**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Siliciumdioxid durch Verbrennen von Organochlorsilicium-Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Flüssigkeit, die mindestens eine Kohlenwasserstoff-Verbindung und mindestens eine Organochlorsilicium-Verbindung enthält in einen Brenner überführt und dort in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases und ohne Zuführung von Wasser verbrannt wird.

EP 0 790 213 A1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Siliciumdioxid durch Verbrennen von Organochlorsilicium-Verbindungen.

In der DE-26 20 737 C2 ist ein Verfahren beschrieben worden, nach dem hochdisperses Siliciumdioxid von hoher chemischer Reinheit durch Verbrennen von Organochlorsilan-Verbindungen in Gegenwart von Luft-sauerstoff und einem brennbaren Gas hergestellt werden kann. Die verwendeten Organochlorsilane liegen in Form einer verdampfbaren Flüssigkeit vor, die eine oder mehrere der reinen Organochlorsilan-Verbindungen umfaßt. Eine Verwendung von Flüssigkeiten, die neben einer Organochlorsilan-Verbindung auch Kohlenwasserstoffe enthalten, ist in der Patentschrift nicht beschrieben. Eine derartige Verwendung ist auch nicht naheliegend, weil gemäß der Patentschrift "mit Organosilanen im allgemeinen nur dunkle, durch Kohlenstoff verunreinigte Produkte erzielt werden". Für den Verbrennungsvorgang wird die Flüssigkeit verdampft und der Dampf mit den übrigen, an der Verbrennung beteiligten Gasen gemischt.

Gemäß der Offenlegungsschrift DE-29 09 815 ist es auch möglich, gasförmige oder verdampfbare Siliciumverbindungen zu hochdispersem Siliciumdioxid zu verbrennen, die bisher keiner wirtschaftlichen Verwendung zugeführt werden konnten. Als Beispiel werden kohlenwasserstoffhaltige Nebenprodukte genannt, die bei der destillativen Trennung der Produkte aus der Umsetzung von Silicium oder Siliciumlegierungen mit Organohalogeniden oder Chlorwasserstoff als Vor- und Nachlauf anfallen. Bei der Verbrennung wird auf den Zusatz eines brennbaren Gases verzichtet und stattdessen Wasserdampf dem zur Verbrennung vorgesehenen Gasgemisch zugeführt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß dieses Verfahren für den industriellen Einsatz kaum geeignet ist, weil ein Teil des Organochlorsilans vorzeitig mit Wasserdampf zu hydrolysierten Kieselsäure abreagiert, die in kurzer Zeit die Zuführungsröhre zur Brennkammer verstopft und deren Entfernen erhebliche Sicherheitsprobleme mit sich bringt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine zufriedenstellende Lösung zu finden, um aus kohlenwasserstoffhaltigen Nebenprodukten von Chlorsilan-Synthesen industriell verwertbares, hochdisperses Siliciumdioxid herstellen zu können.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Siliciumdioxid durch Verbrennen von Organochlorsilicium-Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Flüssigkeit, die mindestens eine Kohlenwasserstoff-Verbindung und mindestens eine Organochlorsilicium-Verbindung enthält in einen Brenner überführt und dort in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases und ohne Zuführung von Wasser verbrannt wird.

Nebenprodukte von Chlorsilan-Synthesen fallen bei der destillativen Reinigung der Zielprodukte als niedrigsiedender Vorlauf und hochsiedender Nachlauf in gro-

ßen Mengen an und wurden bisher überwiegend entweder hydrolysiert und deponiert oder in einer Müllverbrennungsanlage verbrannt, wobei dann die Verbrennungsrückstände zu deponieren waren.

Die Erfindung erschließt für dies Nebenprodukte eine wirtschaftliche Verwendungsmöglichkeit.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich daraus, daß der Nachlauf und der Vorlauf und auch beliebige Mischungen von Vor- und Nachlauf zur Herstellung von hochdispersem Siliciumdioxid verwendet werden können. Es handelt sich dabei in der Regel um Flüssigkeiten, die verschiedene Kohlenwasserstoffe und Organochlorsilane, sowie gegebenenfalls auch Chlorsilane, Chlorsiloxane, Organochlorsiloxane, Organosilane und Organosiloxane enthalten. Zur Durchführung der Erfindung ist jedoch nur zwingend notwendig, daß eine Flüssigkeit verwendet wird, die mindestens eine Kohlenwasserstoff-Verbindung und mindestens eine Organochlorsilicium-Verbindung enthält.

Als Organochlorsilicium-Verbindungen kommen vorzugsweise Verbindungen in Betracht, die eine der drei nachfolgend angegebenen Formeln aufweisen:

- a) R_nSiCl_{4-n} , wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist;
- b) $R_nCl_{3-n}SiSiR_mCl_{3-m}$, wobei n eine ganze Zahl von 0 bis 3 und m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, und ausgenommen ist, daß $m=n=0$ oder $m=n=3$ ist;
- c) $R_nCl_{3-n}SiOSiR_mCl_{3-m}$, wobei n eine ganze Zahl von 0 bis 3 und m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, und ausgenommen ist, daß $m=n=0$ ist oder $m=n=3$ ist.

In den Formeln bedeutet R einen Wasserstoff- oder einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff-Rest, vorzugsweise einen Rest aus einer Gruppe, die Wasserstoff-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Vinyl-, Isocetyl- und Phenylreste umfaßt.

Der Anteil der Kohlenwasserstoff-Verbindung in der Flüssigkeit kann bis zu 30 Gew.-% betragen.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung, die vorzugsweise bei Organochlorsilicium-Verbindungen enthaltenden Flüssigkeiten mit einem Siedebereich von 130 bis 180 °C eingesetzt wird, wird die Flüssigkeit in einem Verdampfer verdampft und der erzeugte Dampf mit einem sauerstoffhaltigen Gas und gegebenenfalls mit Wasserstoff, Methan, Propan oder einem anderen Gas, das in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Wasser verbrennt, vermischt und in einem Brenner verbrannt. Der Zusatz von Wasser ist zu unterlassen. Die Flüssigkeit wird vorzugsweise bei geregelter Füllstand des Verdampfers, bei konstant gehaltenem Dampfdruck und bei konstant gehaltener Dampftemperatur verdampft. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird durch eine Zwangskühlung abgeführt. Die Temperatur des erzeugten Dampfes sollte beim Eintritt in den Brenner vorzugsweise über,

jedoch nicht wesentlich unter dem Kochpunkt der Flüssigkeit liegen. Es ist zweckmäßig, die Gase, die dem Organochlorsilicium-Verbindungen enthaltenden Dampf vor der Verbrennung zugemischt werden, sowie vorzuheizen, daß ein Kondensieren des Dampfes ausgeschlossen ist. Als sauerstoffhaltige Gase im Sinne der Erfindung eignen sich Gase, die molekularen Sauerstoff mit einem Anteil von mindestens 15 Vol.-% enthalten, insbesondere Sauerstoff und Luft. Es wirkt sich besonders vorteilhaft auf die Qualität des erzeugten Siliciumdioxids aus, wenn der Organochlorsilicium-Verbindungen enthaltende Dampf und das sauerstoffhaltige Gas vor der Verbrennung intensiv vermischt werden, beispielsweise in einer mit speziellen Einbauten versehenen Mischstrecke. Das sauerstoffhaltige Gas sollte sorgfältig getrocknet sein, bevor es dem Organochlorsilicium-Verbindungen enthaltenden Dampf zugemischt wird. Diese Maßnahme verhindert die Bildung eines störenden Belags in den Gaszuleitungen zum Brenner und im Bereich der Brennerdüse.

Die Verbrennung des Gasgemisches erfolgt vorzugsweise auf die, in der DE-26 20 737 C2 beschriebenen Weise und unter Verwendung eines in diesem Dokument beschriebenen, zwangsgekühlten Brenners mit konusartiger Austrittsöffnung und Ringspüldüse.

Das als Produkt erhaltene Siliciumdioxid weist eine hohe BET-Oberfläche von 50 bis 500 m²/g auf und ist frei von färbenden Verunreinigungen.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung, die eingesetzt werden kann, wenn der Siedebereich der Flüssigkeit über 130 °C liegt, wird die Flüssigkeit durch eine Düse in einen Brenner eingespritzt und gleichzeitig das sauerstoffhaltige Gas und gegebenenfalls ein Gas, das in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Wasser verbrennt, dem Brenner zugeführt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß auch Flüssigkeiten, die nicht oder nur schwer verdampfbar sind, verwendet werden können.

Zur Dosierung der zu verbrennenden Komponenten wird vorzugsweise ein Regelkreis eingerichtet, wobei der gemessene Restsauerstoff-Gehalt im Rauchgas als Leitgröße verwendet wird. Wandert der gemessene Wert aus einem vorgegebenen Toleranzbereich, wird das Mischungsverhältnis "Organochlorsilicium-Verbindung-Kohlenwasserstoff-Edukt/sauerstoffhaltiges Gas/unter Wasserbildung verbrennendes Gas" verändert, bis der Meßwert wieder im Toleranzbereich liegt. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß das Verfahren Siliciumdioxid mit gleichbleibender Produktqualität liefert. In einer Weiterentwicklung des Verfahrens ist zusätzlich vorgesehen, das Konzentrationsverhältnis "Silan-Verbindungen/Kohlenwasserstoffe" in der Flüssigkeit festzustellen und gegebenenfalls durch Zudosierung weiterer Kohlenwasserstoffe oder Organochlorsilicium-Verbindung enthaltender Rückstände zu verändern. Ziel dieser Eduktkonditionierung ist ebenfalls die Beibehaltung einer gleichbleibenden Produktqualität.

Beispiel 1)

Ein Menge von 21 t des Dampfes (Betriebsdruck 1,8 bar) eines bei etwa 130 °C siedenden Organochlorsilicium-Verbindungen enthaltenden Gemisches wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem aus der Patentschrift DE-26 20 737 C2 bekannten Brenner in Gegenwart von Luft und Wasserstoff zu hochdispersem Siliciumdioxid verbrannt. Bei dem flüssigen Gemisch handelte es sich um den Nachlauf der Destillation von Produkten von Chlorsilan-Synthesen. Die Flüssigkeit wies die folgende Zusammensetzung auf:

55 Gew.-% CH₃HSiCl₂

5 Gew.-% einer Mischung von CH₃SiCl₃ und (CH₃)₂SiCl₂

30 Gew.-% einer Mischung von Trimethyl- und Dimethylchlorsilanen. Der Rest bestand aus Kohlenwasserstoffen, verschiedenen anderen Organosilanen und Organosiloxanen.

Bei der Verbrennung von 235 kg/h des Dampfes in Gegenwart von 1480 Nm³/h Luft und 100 Nm³/h Wasserstoff entstand Siliciumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 370 m²/g.

Beispiel 2)

In einem weiteren Versuch wurde eine Organochlorsilicium-Verbindungen und Kohlenwasserstoffe enthaltende Flüssigkeit eingesetzt, die bei etwa 120 °C siedete und durch Vermengen des Vorlaufs und des Nachlaufs einer Destillation von Produkten von Chlorsilan-Synthesen gewonnen worden war. Die Mischung enthielt in Mengen von jeweils 5 bis 15 Gew.-% (CH₃)₄Si, (CH₃)₂HSiCl, HSiCl₃, (CH₃)₃SiCl, SiCl₄, (CH₃)₂SiCl₂, CH₃SiCl₃, CH₃C₂H₅SiCl₂, Disilane mit der Formel R_nCl_{3-n}SiSiR_mCl_{3-m}, wobei R Methylreste waren und die Summe n+m einer ganzen Zahl von 2 bis 6 entsprach, und etwa 15 Gew.-% von Kohlenwasserstoffen und verschiedenen, anderen Silanverbindungen. Der Druck des erzeugten Dampfes betrug 1,8 bar.

Bei der Verbrennung einer Mischung von 165 kg/h des durch Verdampfen der Flüssigkeit erzeugten Dampfes in Gegenwart von 1490 Nm³/h Luft und 150 Nm³/h Wasserstoff entstand Siliciumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 230 m²/g.

Beispiel 3)

In einem weiteren Versuch erfolgte die Verbrennung unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß in der Flüssigkeit CH₃HSiCl₂ durch CH₃SiCl₃ ersetzt war.

Bei der Verbrennung einer Mischung von 600 kg/h des durch Verdampfen der Flüssigkeit erzeugten Dampfes in Gegenwart von 1600 Nm³/h Luft und 200 Nm³/h Wasserstoff entstand Siliciumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 191 m²/g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Siliciumdioxid durch Verbrennen von Organochlorsilicium-Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Flüssigkeit, die mindestens eine Kohlenwasserstoff-Verbindung und mindestens eine Organochlorsilicium-Verbindung enthält in einen Brenner überführt und dort in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases und ohne Zuführung von Wasser verbrannt wird. 5 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit außerhalb des Brenners verdampft wird und der entstehende Dampf dem Brenner zugeführt wird. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit durch eine Düse in den Brenner eingespritzt wird. 20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffhaltige Gas vor seiner Zuführung in den Brenner getrocknet und vorerhitzt wird. 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Brenner zusätzlich ein Gas zugeführt wird, das in Gegenwart von Sauerstoff unter Wasserbildung verbrennt. 30

35

40

45

50

55

4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 2293

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	EP 0 706 972 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) * das ganze Dokument *	1-3,5	C01B33/18
A	FR 2 451 343 A (WACKER-CHEMIE) * Seite 3, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 17 * * Ansprüche 1-3 * * Seite 5, Zeile 9 - Zeile 22 *	1,4	
D	& DE 29 09 815 A		
A	FR 2 351 052 A (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) * das ganze Dokument *	2	
D	& DE 26 20 737 A		
A	EP 0 634 360 A (WACKER-CHEMIE GMBH) * das ganze Dokument *	1	
A	US 5 340 560 A (ROHR & AL.) * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 32 * * Spalte 47 - Spalte 51 * * Ansprüche 1-5 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10. April 1997	Prüfer Rigondaud, B
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (12.12.94) (P4/C01)